

ГАЛИМОВА ЕКАТЕРИНА МАСХУТОВНА

**МЕХАНОАКТИВАЦИЯ СКИ-3
И ЕЁ ВЛИЯНИЕ НА ЕГО СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2009

Работа выполнена в Нижнекамском химико-технологическом институте
(филиал) Государственного образовательного учреждения высшего
профессионального образования «Казанский государственный
технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Дорожкин Валерий Петрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Вольфсон Святослав Исаакович

доктор химических наук, профессор
Потапов Евгений Эдуардович

Ведущая организация: Научно-технологический центр
ОАО «Нижнекамскнефтехим»

Защита состоится 23 февраля 2009 г. в 12³⁰ часов на
заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский
государственный технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул.
К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Ка-
занского государственного технологического университета

Автореферат разослан 20 февраля 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000621726

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы:

Условия эксплуатации резиновых изделий постоянно ужесточаются из-за повышения интенсивности работы машин и аппаратов, в которые они входят в виде отдельных деталей. Особенно это касается шин, которые во многом определяют такие технические характеристики автомобилей как: скорость движения, безопасность, расход топлива, бесшумность и т.д.

Технико-экономические показатели резинового изделия в первую очередь зависят от качества каучука (каучуков), из которого оно сделано. Базовым каучуком отечественной резиновой промышленности является синтетический изопреновый каучук (СКИ), потребление которого доходит до 60 % от всех используемых каучуков. К настоящему времени разработано более десяти промышленных марок СКИ, которые отличаются или разными способами химической модификации макромолекул, или технологическими условиями их получения, что позволяет варьировать их отдельные свойства в нужном для потребителя направлении. Тем не менее, ни один из синтетических изопреновых каучуков по всему комплексу показателей не превосходит натуральный изопреновый каучук (НК). То же самое можно сказать и в отношении резиновых смесей и резин из СКИ.

За последние 10 лет в России и за рубежом не появилось ни одной химически модифицированной марки СКИ, которая в полной мере приблизилась бы к НК, что косвенно свидетельствует об ограниченной возможности данного направления. Работ же, посвященных изменению физической структуры СКИ в нужную для потребителя сторону немного и данное направление ещё не исчерпало свои возможности. По этой причине проблема создания нового способа модификации СКИ (механоактивация), позволяющего получать высокие технологические показатели каучука и резиновых смесей из него, а также повышенный комплекс физико-механических показателей резин весьма актуальна.

Цель работы. Регулирование молекулярной, топологической и физической структуры изопренового каучука марки СКИ-3 механоактивацией с целью существенного повышения его технологических свойств, резиновых смесей из него и эксплуатационных показателей резин.

Исследование влияния механоактивации на основные физико-химические показатели СКИ-3, резиновых смесей и вулканизатов.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

- определение оптимальных условий механоактивации крошки СКИ-3;
- изучение влияния механоактивации СКИ-3 на его молекулярную, топологическую и физическую структуру;
- изучение влияния механоактивации СКИ-3 на его технологические свойства и свойства резиновых смесей на его основе;

- изучение влияния механоактивации СКИ-3 на физико-механические показатели серных резин.

Научная новизна. Впервые осуществлена механоактивация СКИ-3, позволяющая эффективно изменять его молекулярную, топологическую и физическую структуру и установлены основные закономерности их изменения в результате разной степени его механоактивации. Обнаружено, что рост общей плотности ветвления СКИ-3 более 7 % ведёт к уменьшению его вязкости по Муни, эластической усадке и существенному росту пластичности.

Выяснено, что положительные изменения технологических свойств механоактивированного СКИ-3 проявляются в полной мере в резиновых смесях на его основе. Различными методами исследований показано, что механоактивация СКИ-3 повышает степень организации его физической структуры, что отразилось на существенном росте упруго-прочностных свойств серных вулканизатов.

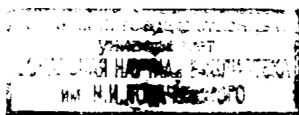
Практическая ценность. Разработан и запатентован промышленно-реализуемый способ целенаправленного регулирования структуры СКИ-3, позволяющий улучшить его технологические свойства, технологические свойства резиновых смесей на его основе и упруго-прочностные показатели вулканизатов. Внедрение данного способа в резиновую промышленность позволит сократить энергозатраты на изготовление резиновых смесей и полуфабрикатов из них, снизить допуски на их размеры, что в итоге уменьшит себестоимость резиновых изделий и повысит их конкурентоспособность.

Апробация работы и публикации: Результаты работы докладывались на III конференции молодых ученых с международным участием (С.-Петербург, 2008), всероссийской научно-практической конференции «Инновации и высокие технологии» (г. Нижнекамск, 2009).

По материалам диссертации получен один патент, опубликовано 9 печатных работ (6 статей, 3 тезиса докладов конференций).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы и Приложения. Работа содержит 132 стр., 17 таблиц, 37 рисунков, 1 Приложение. Список литературы включает 128 наименований.

Автор приносит глубокую благодарность к.т.н. Ильясову Р.С. за помощь в выполнении данной работы и консультации при обсуждении полученных результатов.



ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Новый способ модификации СКИ-3 и его влияние на молекулярную и топологическую структуру

На рис.1 показана принципиальная схема установки для модификации каучуков.

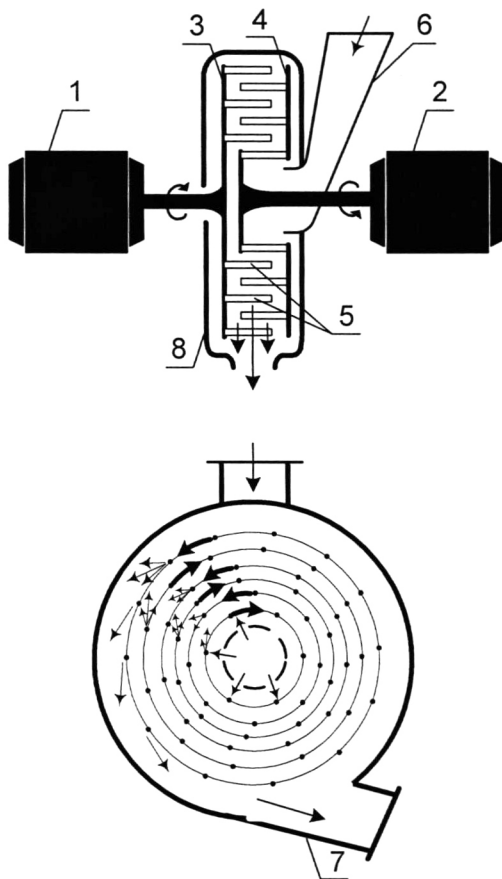


Рис. 1. Принципиальная схема установки для модификации СКИ-3:
1,2 - электродвигатели; 3,4 – металлические роторы; 5 – пальцы (металлические выступы прямоугольной или круглой формы); 6 – загрузочная воронка;
7 – выходной патрубок; 8 - кожух.

Механоактивация СКИ-3 заключается в следующем. Крошка СКИ-3 размером 1-3 мм непрерывно сыпается в загрузочную воронку (6) установки. Роторы (3, 4) с пальцами (5) вращаются навстречу друг другу, обеспечивая скорость встречных ударов пальцев по крошке со скоростью в пределах 50-150 м/с. На пути от центра роторов установки к их периферии крошка многократно подвергается ускорению и торможению. При быстро чередующихся встречных ударах крошка СКИ-3 получает большое количество энергии. Как показывают расчеты, полученной энергии достаточно для разрыва, как углерод - углеродных связей, так и разного рода физических межмолекулярных связей.

На рис.2 приведены гель-хроматограммы исходного СКИ-3 и подвергнутого однократной механоактивации (СКИ-3МА1).

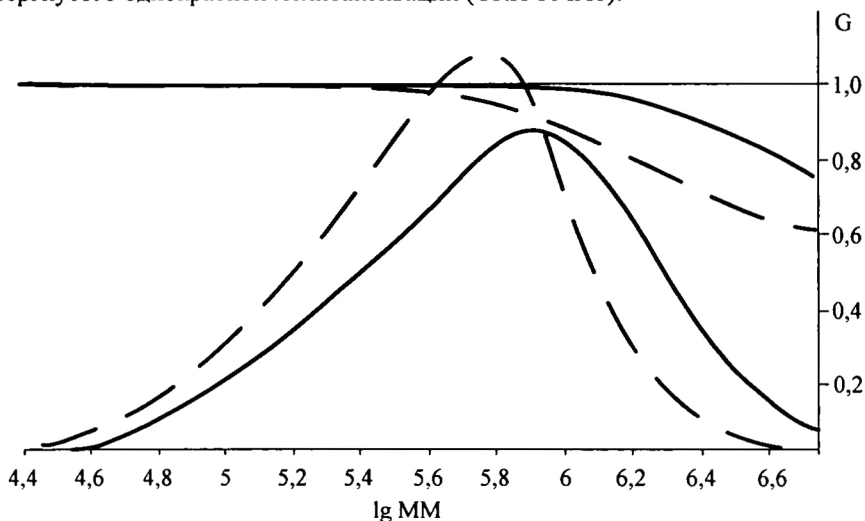


Рис. 2. Гель-хроматограммы исходного СКИ-3 (—) и механоактивированного СКИ-3МА1 (---) изопренового каучука.

Кривые ММР и значения фактора $G ([\eta]_{\text{разв}}/[\eta]_{\text{лин}})$ были сняты на гель-хроматографе «Alliance GPCV 2000». Как видно из рис. 2, исходный СКИ-3 и механоактивированный образец имеют разветвления, так как G – фактор у фракций выше определенной ММ ниже единицы. У СКИ-3МА1 разветвленность выше и появляется у макромолекул с меньшей величиной ММ. Кроме того, механоактивация приводит к уменьшению доли высокомолекулярных фракций и росту доли фракций со средними значениями ММ. В таблице 1 приведены результаты определения молекулярных характеристик трех образцов: СКИ-3, СКИ-3МА1, СКИ-3МАЗ (образец СКИ-3, пропущенный через установку трижды).

Таблица 1. Молекулярные характеристики исследованных образцов

| Показатель | СКИ-3 | СКИ-3МА1 | СКИ-3МАЗ |
|--|---------|----------|----------|
| 1. Среднечисленная молекулярная масса, M_n | 306 400 | 224 700 | 109 200 |
| 2. Среднемассовая молекулярная масса, M_w | 748 900 | 460 000 | 523 300 |
| 3. Средневязкостная молекулярная масса, M_η | 660 700 | 414 000 | 417 200 |
| 4. Коэффициент полидисперсности, K_q | 2,44 | 2,05 | 4,79 |

Из таблицы 1 видно, что механоактивация СКИ-3 приводит к уменьшению среднечисленных, среднемассовых и средневязкостных молекулярных масс (ММ), причём последовательная механоактивация СКИ-3 закономерно снижает M_n . Коэффициент полидисперсности K_q сначала уменьшился (СКИ-3МА1), но в итоге вырос почти вдвое (СКИ-3МАЗ). Такое изменение молекулярных характеристик СКИ-3 в результате механоактивации объясняется уменьшением доли высокомолекулярных фракций при увеличении доли фракций со средними значениями ММ у СКИ -3МА1 и значительном росте доли низкомолекулярных фракций в образце СКИ-3МАЗ, что свидетельствует о предпочтительном разрыве, прежде всего длинных макромолекул (табл.2).

Таблица 2. Массовая доля низко-, средне-, и высокомолекулярных фракций в ММР исследованных образцов изопренового каучука

| Образец | ММ < 100·10 ³ | ММ от 100·10 ³ до 2,5·10 ⁶ | ММ > 2,5·10 ⁶ | Величина ММ, выше которой появляется разветвленность |
|----------|--------------------------|--|--------------------------|--|
| СКИ-3 | 6,0 | 87,9 | 6,1 | 810·10 ³ |
| СКИ-3МА1 | 10,0 | 89,4 | 0,6 | 300·10 ³ |
| СКИ-3МАЗ | 27,0 | 68,8 | 4,2 | 260·10 ³ |

Наличие в гель-хроматографе детектора, определяющего характеристическую вязкость узких по величине ММ фракций (рис. 2), позволило получить численную информацию об изменении топологии макромолекул СКИ-3 в результате его механообработки. На рис. 3, 4, 5 и 6 приведены графические зависимости числа боковых ветвей m , приходящихся на одну макромолекулу разной ММ (рис.3); величины молекулярной массы боковой ветви M_n^g (рис.4); плотности ветвления макромолекул разной ММ (ρ_i) (рис.5) и плотности ветвления макромолекул фракций разных ММ (ρ_i) с учетом их содержания в исследованных образцах (ω_i) (рис.6).

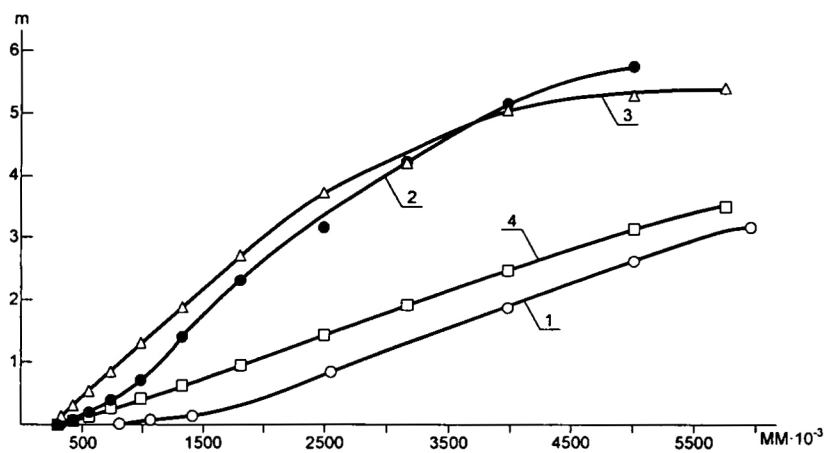


Рис. 3. Зависимость величины m от ММ макромолекул разных образцов: 1 – СКИ-3; 2 – СКИ-ЗМА1; 3 – СКИ-ЗМА3; 4 – СКИ-ЗМП.

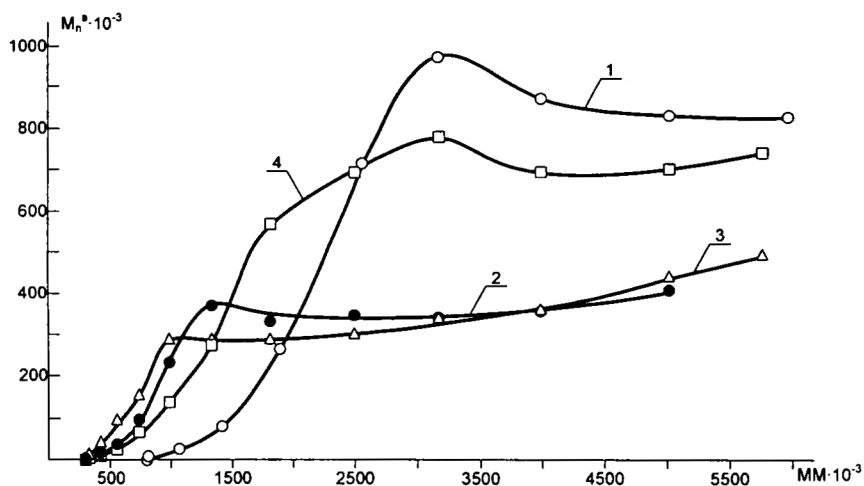


Рис. 4. Зависимость величины M_n^g от ММ макромолекул разных образцов: 1 – СКИ-3; 2 – СКИ-ЗМА1; 3 – СКИ-ЗМА3; 4 – СКИ-ЗМП.

На рис. 3 и 4. четко просматриваются 2 группы кривых. Одна группа состоит из образцов механоактивированного СКИ-3, вторую группу составляют исходный СКИ-3 и механопластицированный на вальцах в течении 5 минут при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 800 \text{ с}^{-1}$ образец (СКИ-ЗМП). Обе группы кривых сильно отличаются числом ветвей на макромолекулу, начиная с ММ более чем один миллион. В среднем макромолекулы СКИ-3 после механоактивации имеют число ветвей в 2-2,5 раза больше в сравнении с макромолекулами той же ММ исходного и механопластицированного СКИ-3. Механопластика также увеличивает число боковых ветвей, но не так значительно как механоактивация. Несмотря на большее число боковых ветвей в механоактивированных образцах длина их меньше (рис. 4). На рис. 4 обращает на себя внимание факт, что начиная с некоторой величины ММ длина боковых ветвей остается дальше приблизительно одинаковой: у механоактивированных в пределах $(300-500) \cdot 10^3$, а у СКИ-3 и СКИ-ЗМП $(800-1000) \cdot 10^3$.

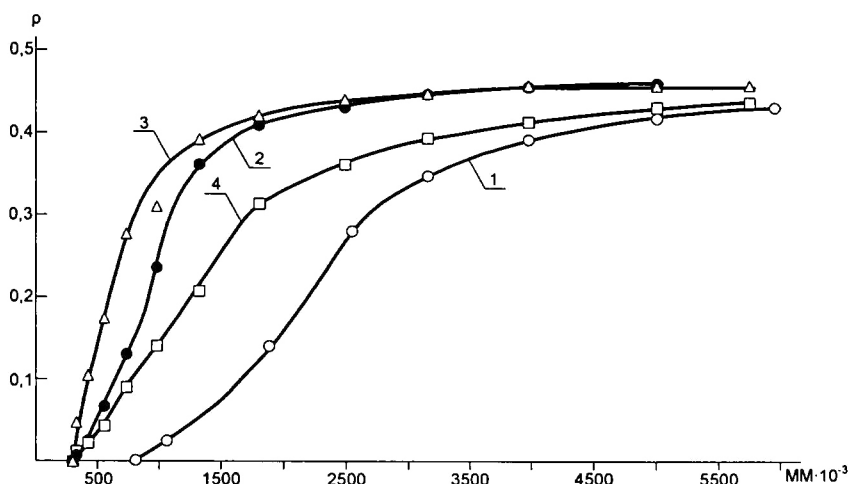


Рис. 5. Зависимость плотности ветвления макромолекул от величины их ММ:
1 – СКИ-3; 2 – СКИ-ЗМА1; 3 – СКИ-ЗМА3; 4 – СКИ-ЗМП.

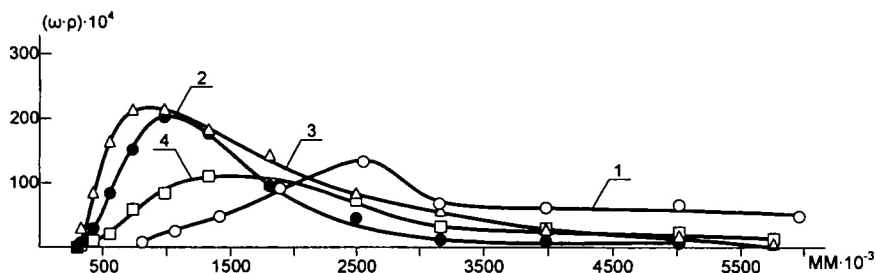


Рис. 6. Влияние вклада фракций разной ММ в общую плотность ветвления исследованных образцов:

1 – SKI-3; 2 – SKI-3МА1; 3 – SKI-3МАЗ; 4 – SKI-3МП.

Рассмотрение рисунка 5 показывает, что максимальная плотность ветвления механоактивированных образцов SKI-3 достигается у макромолекул с ММ около трех миллионов и составляет 45 %. Для макромолекул с большей ММ плотность ветвления остается практически такой же. Максимальная плотность ветвления макромолекул исходного SKI-3 и механопластицированного SKI-3МП достигается только у макромолекул с наибольшей ММ и составляет около 43 %.

Рисунок 6 позволяет оценить вклады фракций разных ММ в общую плотность ветвления ($\rho_{\text{общ}}$) исследованных образцов. Исходный SKI-3 по характеру распределения плотности ветвления сильно отличается от механообработанных образцов. Максимум плотности ветвления у SKI-3 приходится на фракцию с ММ около $2,5 \cdot 10^6$, в то время как у остальных исследованных образцов максимумы лежат ниже $1,5 \cdot 10^6$. Второе существенное отличие исходного SKI-3 заключается в том, что плотность ветвления высокомолекулярных фракций ($> 3 \cdot 10^6$) значительно выше, чем у остальных образцов. Проведенная с SKI-3 механопластикация привела к тому, что вклад в $\rho_{\text{общ}}$ фракций с ММ более $3 \cdot 10^6$ значительно уменьшился, но зато сильно выросла роль фракций со средней величиной ММ ($600 \cdot 10^3 - 1,5 \cdot 10^6$). Произошло своеобразное перераспределение плотности ветвления по разным фракциям с сохранением $\rho_{\text{общ}}$ на прежнем уровне. Для SKI-3 $\rho_{\text{общ}}$ равна 5,45 %, а для SKI-3МП 5,36 %. Однократная механоактивация SKI-3 привела к резкому уменьшению вклада в $\rho_{\text{общ}}$ макромолекул с ММ более $3 \cdot 10^6$ несмотря на то, что они намного более разветвлены, чем макромолекулы SKI-3 и SKI-3МП. Вызвано это тем, что массовая доля этих макромолекул существенно снизилась, а длины боковых ветвей почти в два раза стали короче (рис. 4). Тем не менее, $\rho_{\text{общ}}$ у SKI-3МА1 заметно выросла и составила 7,75 % прежде всего за счет вклада фракций с ММ от $400 \cdot 10^3$ до $1,0 \cdot 10^6$, имеющих более высокую массовую долю и число разветвлений на одну макромолекулу.

Трехкратная механоактивация СКИ-3 привела к резкому, почти двукратному, росту общей плотности ветвления ($\rho_{общ} = 12,5 \%$). В этот рост $\rho_{общ}$ внесли вклад все фракции от ММ $700 \cdot 10^3$ до $2,5 \cdot 10^6$. Причина этого заключается в значительном росте массовой доли разветвленных макромолекул в этом диапазоне ММ и плотности их ветвления.

Влияние механоактивации СКИ-3 на его структуру и свойства

Механоактивация СКИ-3 существенным образом отразилась и на других его свойствах. Сравнение ИК-спектров исходного СКИ-3 и СКИ-ЗМА1 показало, что механоактивация не привела к появлению новых полос поглощения и исчезновению старых, хотя оптические плотности отдельных полос заметно изменились. Изменение отношения оптических плотностей D_{1128}/D_{1148} и D_{889}/D_{1375} показал, что после механоактивации количество 1,4 – цис – звеньев уменьшилось, а 1,4 – транс – звеньев увеличилось. Количество 3,4 – звеньев практически не изменилось, выросло количество метильных групп и снизилось содержание метиленовых. Механоактивация СКИ-3 способствовала увеличению транс - последовательностей в составе макромолекул, о чём свидетельствует рост отношения оптических плотностей D_{1210}/D_{1235} . Аналогичные результаты были получены и после обработки ЯМР¹H спектров СКИ-3 и СКИ-ЗМА1, снятых на спектрометре Bruker Advance 500 при рабочей частоте для протонов 500 МГц. Количественные данные расчетов микроструктуры звеньев приведены в таблице 3.

Таблица 3. Микроструктура звеньев СКИ-3 и СКИ-ЗМА1

| Конфигурация звеньев | СКИ-3 | СКИ-ЗМА1 |
|----------------------|--------|----------|
| 1,4 – цис - звено | 96,8 % | 95,3 % |
| 1,4 – транс - звено | 1,9 % | 2,7 % |
| 3,4 – звено | 1,0 % | 1,1 % |
| 1,2 – звено | 0,3 % | 0,9 % |

Произошедшие после механоактивации СКИ-3 изменения молекулярной и топологической структуры привели к образованию более плотной и регулярной упаковке макромолекул в СКИ-ЗМА1. В пользу этого свидетельствует рост плотности изопренового каучука с 0,912 у СКИ-3 до 0,924 СКИ-ЗМА1. Плотность энергии когезии (ПЭК) у СКИ-3 близка к ранее установленным значениям 286 ± 6 МДж/м³, а для СКИ-ЗМА1 выросла в среднем на 10%. На упорядочивание структуры СКИ-3 после его механоактивации указывают и данные рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре «Bruker D8 Advance».

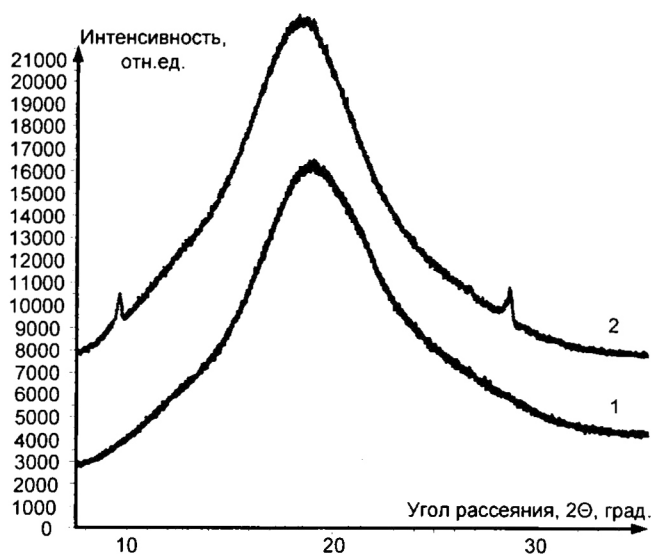


Рис. 7. Дифрактограммы порошков исходного СКИ-3 (1) и механоактивированного СКИ-3МА1 (2)

Из приведенных на рис. 7 дифрактограмм видно, что исходный СКИ-3 находится преимущественно в аморфном состоянии. После механоактивации СКИ-3 степень упорядоченности структуры нарастает, о чем свидетельствует появление небольших рефлексов при углах рассеяния $9,7^\circ$ и $28,6^\circ$. Определенная методом ДСК степень кристалличности мало изменилась и составляет у СКИ-3 2,0 %, а у СКИ-3МА1 2,35 %.

Появление боковых ветвей, уменьшение содержания цис-звеньев, более плотная упаковка макромолекул и рост ПЭК закономерно привели к увеличению температуры стеклования изопренового каучука с -70°C до -67°C .

Влияние механоактивации СКИ-3 на его технологические свойства и свойства резиновых смесей на его основе

Сильное изменение ММР и топологии макромолекул СКИ-3 в результате механоактивации существенно отразилось как на свойствах самого каучука, так и на свойствах резиновых смесей из него.

В таблице 4 приведены основные пластоэластические показатели каучуков и стандартных резиновых смесей до и после механоактивации.

Таблица 4. Пластоэластические и вязкостные свойства изопреновых каучуков и резиновых смесей на их основе

| Показатели | Каучуки | | | | | Резиновые смеси | | | | |
|--------------------------------------|-----------|------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|-----------|----------|-----------|
| | СКИ-3 | СКИ-3МА1 | СКИ-3МА2 | СКИ-3МА3 | СКИ-3МП | СКИ-3 | СКИ-3МА1 | СКИ-3МА2 | СКИ-3МА3 | СКИ-3МП |
| Вякость по Муни, ед.Муни (МБ1+4-100) | 75±3 | 30±4 | 24±4 | 10±3 | 73±3 | 40±4 | 17±3 | 10±3 | - | 38±4 |
| Пластичность по Каррру,Р | 0,36±0,04 | 0,65±0,045 | 0,75±0,03 | 0,86±0,03 | 0,38±0,045 | 0,44±0,05 | 0,54±0,05 | 0,82±0,04 | - | 0,45±0,04 |
| Эластическое востановление, мм | 3,3±0,01 | 0,4±0,01 | 0,02±0,002 | 0,01±0,001 | 3,25±0,01 | 2,4±0,01 | 0,1±0,02 | 0,0 | - | 2,42±0,01 |
| Жесткость по Дефо, Н | 22,6±1,5 | 14,5±1,5 | 7,8±1,5 | 6,9±1,5 | 21,4±1,5 | 16,6±2,0 | 15,8±1,5 | 9,2±1,5 | - | 15,6±2,0 |
| Содержание геля, % | 8,0±0,2 | 5,4±0,2 | 4,5±0,2 | 3,3±0,1 | - | - | - | - | - | - |
| Когезионная прочность, МПа | - | - | - | - | - | 0,64±0,04 | 1,2±0,06 | - | - | 0,64±0,04 |
| Клейкость по ТельТак, 6", МПа | - | - | - | - | - | 0,17±0,01 | 0,219±0,01 | 0,24±0,01 | - | - |

Обзор данных таблицы 4 показывает, что механоактивация СКИ-3 значительно улучшает его технологические свойства и свойства резиновых смесей на его основе: уже после однократной обработки значительно падает вязкость по Муни, в два раза выросла пластичность каучука и почти в 1,2 раза у резиновой смеси, сильно снизилась жесткость по Дефо. Содержание геля в каучуке закономерно уменьшается в результате последовательной механоактивации. Отдельно можно отметить двукратный рост когезионной прочности и клейкости резиновой смеси на основе механоактивированного СКИ-3. В ещё большей мере эти положительные изменения произошли после двукратной механоактивации СКИ-3 (СКИ-2МА2).

Пониженные вязкость и жесткость каучуков СКИ-3МА1 и СКИ-3МА2 позволяют сократить энергозатраты при изготовлении промышленных резиновых смесей в резиносмесителях, а повышенная их пластичность облегчит процессы формования из них резиновых полуфабрикатов.

При шприцевании протекторных заготовок большегрузных шин остро стоит вопрос их высокоэластической усадки после выхода из головки протекторного агрегата. Данные табл.4 по величине эластического восстановления однозначно свидетельствуют, что эта проблема может быть решена при использовании в шинных резиновых смесях механоактивированного СКИ-3. Видно, что резиновые смеси на основе СКИ-3МА1 и СКИ-3МА2 становятся практически безусадочными.

Механоактивация СКИ-3 впоследствии ускоряет релаксационные процессы в нём. Так, константа скорости k релаксации крутящего момента, определенная с помощью вискозиметра Муни «Scott-Sti» при 100 °С, увеличилась с 0,58 с^{-1/2} у СКИ-3 до 2,36 с^{-1/2}. Снижение вязкоэластической усадки каучука, появляющейся после внешнего механического воздействия, обусловлено ускорением релаксационных процессов в нём, которое в свою очередь вызвано изменением ММР и топологии макромолекул после механоактивации. Это отразилось и на сильном снижении эластического модуля G изопренового каучука на 25–30 % в диапазоне деформаций $\epsilon = 1-200$ % при $T = 80$ °С и частоте 0,1 Гц, измеренном на приборе RPA-2000.

Следует отметить, что изменение пластозластических и вязкостных свойств, представленных в табл. 4 образцов изопренового каучука и резиновых смесей, хорошо коррелирует с общей плотностью ветвления $\rho_{\text{общ}}$. В качестве примера на рис.8 приведены зависимости пластичности P и жесткости по Дефо разных образцов СКИ-3 от величины $\rho_{\text{общ}}$, а на рис.9 зависимости вязкости по Муни и эластического восстановления резиновых смесей от величины $\rho_{\text{общ}}$ образцов СКИ-3, из которых они были приготовлены.

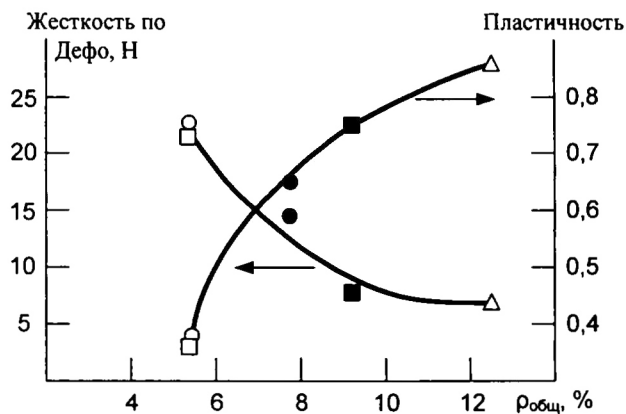


Рис. 8. Влияние общей плотности ветвления $\rho_{\text{общ}}$ разных образцов СКИ-3 на их величину пластичности и жесткости по Дефо

○ – СКИ-3; ● – СКИ-3МА1; ■ – СКИ-3МА2; Δ – СКИ-3МА3; □ – СКИ-3МП

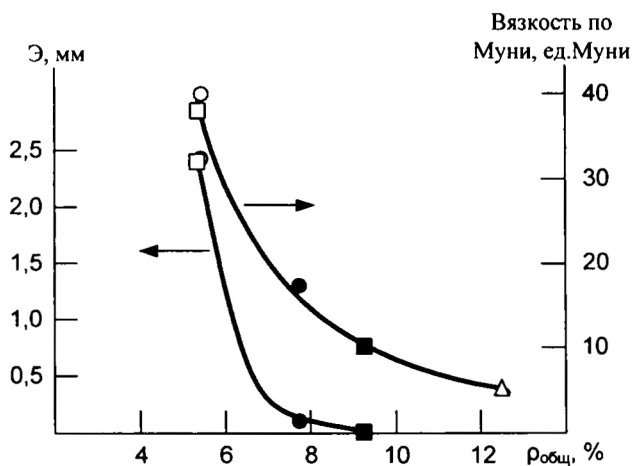


Рис. 9. Влияние общей плотности ветвления $\rho_{\text{общ}}$ разных образцов СКИ-3 на вязкость по Муни (М) и эластическое восстановление (Э) резиновых смесей на их основе

○ – СКИ-3; ● – СКИ-3МА1; ■ – СКИ-3МА2; Δ – СКИ-3МА3; □ – СКИ-3МП

Трехкратная активация (СКИ-3МА3) привела к чрезмерному снижению вязкости каучука и повышенной его клейкости, что сделало невозможным приготовление резиновой смеси на вальцах.

Физико-механические показатели серных вулканизатов механоактивированного СКИ-3

После механоактивации СКИ-3 были приготовлены на вальцах стандартные наполненные резиновые смеси и вулканизованы в прессе. В таблице 5 приведены сравнительные результаты физико-механических испытаний серных вулканизатов из исходного СКИ-3, СКИ-3МА1 и СКИ-3МА2.

Таблица 5. Основные физико-механические показатели наполненных серных вулканизатов на основе разных образцов СКИ*

| Показатели | Серный вулканизат | | |
|--|-------------------|----------|----------|
| | СКИ-3 | СКИ-3МА1 | СКИ-3МА2 |
| 1. Условное напряжение при 300% удлинении, МПа | 6,4±0,6 | 8,6±0,6 | 3,2±0,6 |
| 2. Условная прочность при растяжении, МПа | 31,7±1,5 | 37,2±2,0 | 15,6±1,5 |
| 3. Сопротивление раздиру, кН/м | 77±3,5 | 128±5,5 | 13,7±3,5 |
| 4. Эластичность по отскоку, % | 44±0,5 | 36±0,5 | 40±0,5 |
| 5. Твердость по Шору А | 45±1 | 58±1,5 | 37±1,0 |
| 6. Относительное удлинение при разрыве, % | 650±30 | 640±30 | 610±30 |

*Резиновые смеси были приготовлены и вулканизованы через 6 суток после механоактивации каучука.

Сравнение прочностных показателей разных вулканизатов показывает, что однократная механоактивация СКИ-3 привела к их росту, особенно показателя сопротивления раздиру. Условное напряжение при 300% удлинении также существенно выросло. Такое изменение упруго-прочностных свойств связано с уменьшением полидисперсности СКИ-3 после его однократной механоактивации (табл. 1), снижением содержания геля в нём до 5,4 % и ростом количества межмолекулярных физических связей. В таблице 6 приведены некоторые характеристики пространственной сетки серных вулканизатов СКИ-3 и СКИ-3МА1.

Таблица 6. Некоторые характеристики пространственной сетки серных вулканизатов СКИ-3 и СКИ-3МА1

| Стандартный серный вулканизат из каучука: | M_c^x , г/моль | M_c^ϕ , г/моль | $M_c^{общ}$, г/моль | φ_a^x , % | φ_a^ϕ , % |
|---|---------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| СКИ-3 | 10600 | 13270 | 5890 | 93,1 | 91,3 |
| СКИ-3МА1 | 9150 | 10900 | 4970 | 91,8 | 92,3 |

В таблице 6 приняты следующие обозначения. M_c^x , M_c^ϕ - молекулярная масса отрезка макромолекулы между двумя соседними узлами химической или физической сетки соответственно; $M_c^{общ}$ - молекулярная масса отрезка макромолекулы между двумя соседними узлами сетки; φ_a^x и φ_a^ϕ - доля эластически активных цепей химической и физической сетки соответственно.

Анализ таблицы 6 показывает: серный вулканизат из механоактивированного СКИ-3 имеет более плотную как химическую сетку, так и общую сетку, образованную химическими и физическими поперечными связями между макромолекулами. Сравнение данных по величине M_c^ϕ для вулканизатов из СКИ-3 и СКИ-3МА1 показывает, что механоактивация приводит к дополнительному образованию физических межмолекулярных связей, что согласуется с возрастанием ПЭК у СКИ-3МА1. Изменения характеристик пространственной сетки положительно отразились на упруго-прочностных свойствах серного вулканизата из однократно активированного СКИ-3.

Двукратная механоактивация СКИ-3, несмотря на улучшение технологических свойств как самого каучука, так и резиновой смеси из него (табл. 4), заметно ухудшила упруго-прочностные свойства серного вулканизата. Таким образом, однократная механоактивация приводит к оптимальному изменению характеристик и структуры СКИ-3, позволяющему получать не только высокотехнологичный изопреновый каучук и резиновую смесь из него, но серные вулканизаты с улучшенными показателями.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Механоактивация СКИ-3 позволяет направленно изменять его молекулярные и топологические характеристики.

2. Механоактивация СКИ-3 существенно изменяет его структуру и свойства: изменяется микроструктура звеньев макромолекул, растет упорядоченность физической структуры, увеличивается плотность каучука и энергия его когезии, растет температура стеклования, медленные физические релаксационные процессы идут быстрее и с большей энергией активации.

3. Вызванные механоактивацией изменения молекулярной, топологической и физической структуры СКИ-3 снижают его вязкость по Муни, высокоэластическую усадку, жесткость по Дефо и повышают пластичность. Подобные положительные изменения происходят в резиновых смесях на основе модифицированного каучука.

4. Оптимальная степень модификации СКИ-3 с помощью механоактивации позволяет значительно улучшить основные упруго-прочностные показатели серных вулканизатов на его основе.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов кандидатских диссертаций

1. Дорожкин, В.П. Физическая модификация диеновых каучуков, как способ резкого улучшения технологических свойств резиновых смесей и физико-механических показателей вулканизатов на их основе. Сообщение 1 / В.П. Дорожкин, Е.М. Галимова, Р.С. Ильясов // Каучук и резина. - 2007. - №5. - С. 18-20.
2. Дорожкин, В.П. Физическая модификация диеновых каучуков, как способ резкого улучшения технологических свойств резиновых смесей и физико-механических показателей вулканизатов на их основе. Сообщение 2 / В.П. Дорожкин, Е.М. Галимова, Р.С. Ильясов // Каучук и резина - 2008. - №1. - С. 11-12.
3. Дорожкин, В.П. Физическая модификация диеновых каучуков, как способ резкого улучшения технологических свойств резиновых смесей и физико-механических показателей вулканизатов на их основе. Сообщение 3 / В.П. Дорожкин, Е.М. Галимова, Р.С. Ильясов // Каучук и резина. - 2008. - №1. - С. 12-14.
4. Дорожкин, В.П. Физическая модификация диеновых каучуков, как способ резкого улучшения технологических свойств резиновых смесей и физико-механических показателей вулканизатов на их основе. Сообщение 4. Влияние физической модификации изопренового каучука на его молекулярные и топологические характеристики / В.П. Дорожкин, Е.М. Галимова, Р.С. Ильясов // Каучук и резина. - 2009. - №3. - С.20-22.

5. Галимова, Е.М. Изучение влияния физической модификации изопренового каучука на его физические, технологические и прочностные свойства / Е.М. Галимова, В.П. Дорожкин, Р.С. Ильясов // Вестник Казанского технологического университета. - 2009. - №3. - ч.1. - С. 44-47.
6. Дорожкин, В.П. Изучение характеристик механоактивации изопренового каучука / В.П. Дорожкин, Е.М. Галимова, Р.С. Ильясов, А.М. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. - 2009. - №3. - ч.1. - С. 48-51.

Научные статьи, патенты и материалы конференций

1. Пат. 2315783 Российская Федерация, МПК⁷ С 08 J 3/20, С 08 L 21/00, С 08 K 13/02. Способ получения резиновой смеси / В. П. Дорожкин, Е. М. Галимова, Д. А. Максимов : заявитель и патентообладатель В. П. Дорожкин, Е. М. Галимова. - №2006113575/04 ; заявл. 24.04.06 ; опубл. 27.01.08, Бюл. №3.
2. Дорожкин, В.П. Физическая модификация каучуков / В.П. Дорожкин, Е.М. Галимова // Тез.докл 4-ой С.-Петерб. конференции молодых ученых с междун. участием. – С.-Петербург, 2008. - С. 59.
3. Галимова, Е.М. Механоактивация СКИ-3: влияние на его физические, технологические и прочностные свойства / Е.М. Галимова, В.П. Дорожкин, Р.С. Ильясов // Тез. докл. Всероссийской науч.-практ. конф-ции «Инновации и высокие технологии XXI века». – Нижнекамск. – 2009. - С. 18.
4. Галимова, Е.М. Физические характеристики механоактивации изопренового каучука / Е.М. Галимова, В.П. Дорожкин, Р.С. Ильясов, А.М. Абдуллин // Тез. докл. Всероссийской науч.-практ. конф-ции «Инновации и высокие технологии XXI века». – Нижнекамск. – 2009. - С. 19.

Соискатель



Е.М. Галимова

тираж 80 экз

Типография НХТИ

